

PROTON CONDUCTING MATERIAL AND PROTON CONDUCTING FILM USING SAME

Publication number: JP2004247252 (A)

Publication date: 2004-09-02

Inventor(s): NOMURA KIMIATSU +

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD +

Classification:

- international: **C08G65/04; C08F30/02; H01B1/06; H01M8/02; H01M8/10; C08G65/00; C08F30/00; H01B1/06; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/10; H01B1/06; C08F30/02; C08G65/04; H01M8/02**

- European:

Application number: JP20030038436 20030217

Priority number(s): JP20030038436 20030217

Abstract of JP 2004247252 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conducting material which is efficiently synthesized and is especially suitable for a fuel cell, and a proton conducting film using the proton conducting material of which, an orientation state is uniform. ; **SOLUTION:** The proton conducting material contains a polymerizable group, a linking group, an aryene group and an acidic group, and contains a compound in which the acidic group is bonded with the aryene group. Since the material does not use a symmetric bifunctional compound as a raw material, the synthesis efficiency is high, and since the material contains both of the polymerizable group and acidic group, the film with uniform orientation state is obtained, and ion conductivity at a room temperature is relatively high. ; **COPYRIGHT:** (C) 2004,JPO&NCIPI

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-247252

(P2004-247252A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A

4 J 0 0 5

C 0 8 F 30/02

C 0 8 F 30/02

4 J 1 0 0

C 0 8 G 65/04

C 0 8 G 65/04

5 G 3 0 1

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

5 H 0 2 6

// H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-38436 (P2003-38436)

(22) 出願日 平成15年2月17日(2003.2.17)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

テフロン

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県足柄市中沼210番地

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72) 発明者 野村 公篤

神奈川県足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4J005 AA24 BB01 BB02 BD03 BD06

BD07

4J100 AB07P AE09P AL08P BA02P BA12P

BA16P BA56P BA64P BC43P BC44P

BC48P BC52P BC65P BC73P BC79P

BC83P CA01 CA03 DA37 DA55

DA56 FA08 JA15 JA16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導材料及びそれを用いたプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 高効率で合成でき、特に燃料電池用として好適なプロトン伝導材料及、及びそれを用いた配向状態が均一なプロトン伝導膜を提供する。

【解決手段】 本発明のプロトン伝導材料は、重合性基、連結基、アリーレン基及び酸性基を含有し、前記酸性基が前記アリーレン基に結合している化合物を含むことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性基、連結基、アリーレン基及び酸性基を含有し、前記酸性基が前記アリーレン基に結合している化合物を含むことを特徴とするプロトン伝導材料。

【請求項 2】

重合性基、連結基、アリーレン基及び酸性基を含有し、前記酸性基が前記アリーレン基に結合している化合物の重合体を含むことを特徴とするプロトン伝導材料。

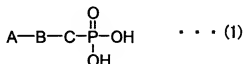
【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のプロトン伝導材料において、前記酸性基がホスホノ基であることを特徴とするプロトン伝導材料。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のプロトン伝導材料において、下記一般式 (1) :

【化 1】



(一般式 (1) 中、A は重合性基を表し、B は連結基を表し、C はアリーレン基を表す。) で表される化合物、又は一般式 (1) で表される化合物の重合体を含むことを特徴とするプロトン伝導材料。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のプロトン伝導材料において、前記重合性基がビニル基又はエポキシ基を含むことを特徴とするプロトン伝導材料。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のプロトン伝導材料において、前記連結基及び／又は前記アリーレン基がメソゲンを含む原子団であることを特徴とするプロトン伝導材料。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のプロトン伝導材料を膜状に成型したことを特徴とするプロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なプロトン伝導材料及びそれを用いたプロトン伝導膜に関し、特にエネルギーデバイスや電気化学センサーに利用するプロトン伝導材料及びそれを用いたプロトン伝導膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、固体高分子型燃料電池は地球環境にやさしいクリーンな発電装置として家庭用電源、車載用電源等への実用化が期待されている。これらの固体高分子型燃料電池では、水素と酸素を燃料として使用するものが主流となっている。また、最近では燃料として水素の代わりにメタノールを用いる直接メタノール型燃料電池 (DMFC) が提案され、リチウム 2 次電池に代わる携帯機器用大容量電池として期待され、活発に研究されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池用電解質膜 (プロトン伝導膜) の重要な機能は、正極触媒電極に供給される燃料 (水素、メタノール水溶液等) と負極に供給される酸化剤ガス (酸素等) を物理的に絶縁すること、正極と負極を電気的に絶縁すること、及び正極上で生じるプロトンを負極に伝達することである。これらの機能を満たすためには、ある程度の機械的強度と高いプロトン伝導性が要求される。

【0004】

固体高分子型燃料電池電解質膜には、一般的にナフィオン（N A F I O N：登録商標）に代表されるスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体が用いられている。これらの電解質膜はイオン伝導性に優れ、機械的強度も比較的高いものであるが、以下のような改善すべき点がある。すなわち、これらの電解質膜では膜に含まれる水とスルホン酸基により生成したクラスターチャンネルの中で水を介してプロトンが伝導するため、イオン伝導度が電池使用環境の湿度による膜含水率に大きく依存する。固体高分子燃料電池は、COによる触媒電極の被毒低減と触媒電極の高活性化の観点から、100～150℃の温度領域で作動させるのが好ましい。しかし、このような中温度領域では電解質膜の含水率の低下とともにイオン伝導度が低下するため、期待した電池特性が得られないことが問題となっている。また、電解質膜の軟化点が120℃付近にあり、この温度域で作動させた場合には電解質膜の機械的強度も問題となる。

10

【0005】

このような状況下、ナフィオンに代わるプロトン伝導材料を開発する機運が高まり、幾つかの有望な電解質材料が提案されている。例えば、無機プロトン伝導材料としてはプロトン伝導性ガラスが提案されている（例えば、特許文献1～4、非特許文献1～2参照）。これらは、テトラアルコキシランを酸の存在下、ゾルゲル法により重合して得られるものであり、高温域での湿度依存性が小さいことが知られている。しかし、柔軟性が無く、極めて脆い材料であるため、大面積の膜を作製するのが困難であり、燃料電池用電解質としては適当でない。

【0006】

有機プロトン伝導材料としては、側鎖末端にリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類を重合して得られるリン酸基含有共重合体（例えば、特許文献5参照）、ポリアニリンを含有するプロトン伝導性ポリマー（例えば、特許文献6参照）、スルホン酸基を有する脂肪族炭化水素重合体多孔質膜の空孔にプロトン酸を含有する多孔質膜（例えば、特許文献7参照）、リン酸基、ホスホン酸基又はホスフィン酸基を側鎖に有するポリマーを多孔質膜の空孔内に担持するプロトン伝導性膜（例えば、特許文献8参照）等が提案されている。プロトン伝導性を高めるにはプロトン伝導を担う酸残基の平均空間距離を小さくすることが有効であると考えられる。しかしながら、これらの材料では酸残基の配置について特別な工夫は見られない。酸残基を配列させるために液晶性材料を利用することが提案されている（例えば、特許文献9参照。）が、自立した膜形成に関する記述が無く、材料合成に低効率な工程が使用されており工業化が困難である。

20

30

【0007】

本発明者は、先に主鎖にリン酸を含む高分子化合物に液晶性を持たせることで、高いプロトン伝導性が得られるプロトン伝導膜を提案した（特願2002-321616号）。このようなプロトン伝導膜では分子鎖の配向状態がプロトン伝導性に影響を与え、配向状態を均一にすることによりプロトン伝導性の高い膜を得ることができる。従って、プロトン伝導性を向上させるためにはさらに均一な配向状態を得ることが重要となる。

【0008】

【特許文献1】

特開2000-272932号公報

【特許文献2】

特開2000-256007号公報

【特許文献3】

特開2000-357524号公報

【特許文献4】

特開2001-93543号公報

【特許文献5】

特開2001-114834号公報

【特許文献6】

特開2001-160407号公報

40

50

【特許文献7】

特開2001-294706号公報

【特許文献8】

特開2002-83514号公報

【特許文献9】

特開2002-338585号公報

【非特許文献1】

「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー B (Journal of Physical Chemistry B)」, 1999年, 第103巻, p. 9468

【非特許文献2】

「フィジカル・レビュー B (Physical Review B)」, 1997年
第55巻, p. 12108

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高効率で合成でき、特に燃料電池用として好適なプロトン伝導材料、及びそれを用いた分子鎖の配向状態が均一なプロトン伝導膜を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、重合性及び酸性の2つの機能を有するプロトン伝導材料において、これらの2つの機能をそれぞれ別の置換基に分離することにより分子鎖の配向状態の均一性の高い膜を作製でき、さらに対称な二官能性化合物を合成原料として使用しないことによりプロトン伝導材料を高効率で合成できることを発見し、本発明に想到した。

【0011】

すなわち、本発明の第1のプロトン伝導材料は、重合性基、連結基、アリーレン基及び酸性基を含有し、前記酸性基が前記アリーレン基に結合している化合物を含むことを特徴とする。

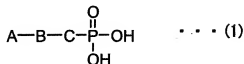
【0012】

本発明の第2のプロトン伝導材料は、重合性基、連結基、アリーレン基及び酸性基を含有し、前記酸性基が前記アリーレン基に結合している化合物の重合体を含むことを特徴とする。

【0013】

酸性基はホスホ基であるのが好ましく、重合性基はビニル基又はエポキシ基を含むのが好ましい。また、連結基及び／又はアリーレン基はメソゲンを含む原子団であるのが好ましい。上記第1及び第2のプロトン伝導材料の好ましい例としては、下記一般式(1)：

【化2】



(一般式(1)中、Aは重合性基を表し、Bは連結基を表し、Cはアリーレン基を表す。)で表される化合物、又は一般式(1)で表される化合物の重合体を含むプロトン伝導材料が挙げられる。

【0014】

上記のプロトン伝導材料は、高効率で合成可能であり、かかるプロトン伝導材料を用い、膜状に成型することにより均一性の高いプロトン伝導膜を作製できる。

【0015】

【発明の実施の形態】

[1] プロトン伝導材料

10

20

30

40

50

本発明の第1のプロトン伝導材料は、重合性基、連結基、アリーレン基及び酸性基を含有し、酸性基がアリーレン基に結合している化合物を含む。また、本発明の第2のプロトン伝導材料は第1のプロトン伝導材料に含まれる上記化合物の重合体を含む。

【0016】

重合性基としては、置換基を有していてもよい重合可能なビニル基又はエポキシ基を含む基が好ましく、エポキシ基としては1, 2-エポキシエチル基(オキシラン基)、1, 3-エポキシプロピル基(オキセタン基)等が好ましい。重合性基の好ましい例としては、ビニル基、1-メチルビニル基、1, 2-エポキシエチル基、1, 3-エポキシプロピル基、1-メチル-1, 3-エポキシプロピル基、1-エチル-1, 3-エポキシプロピル基等が挙げられる。

10

【0017】

連結基としては、炭素数2~40の連結基が好ましく、炭素数6~20の連結基がより好ましい。具体的には $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{2\sim 14}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_{1\sim 3}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2\sim 14}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、これらの組合せ等が好ましく、 $-\text{L}_1-\text{O}-\text{L}_2-\text{O}-$ の構造を有する連結基がより好ましい。 L_1 としては上記連結基の好ましい例で挙げた基が好ましく、中でも $-\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等がより好ましい。 L_2 としては上記連結基の好ましい例で挙げた基が好ましく、中でも $-(\text{CH}_2)_{2\sim 14}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_{1\sim 3}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2\sim 6}-$ 等がより好ましい。連結基は2価の連結基に限られず、3価以上の連結基であってもよい。また、これらの連結基の水素原子は置換基で置換されていてもよい。置換基の例としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~10のアシル基、シアノ基、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、ニトロ基等が挙げられる。

20

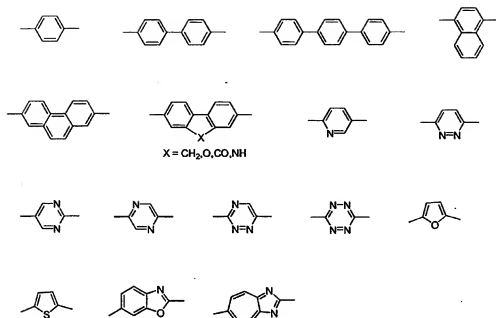
【0018】

アリーレン基としては、炭素数6~40のアリーレン基が好ましく、炭素数6~20のアリーレン基がより好ましい。アリーレン基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては上記連結基で置換基の例として挙げた基が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、キシリレン基等が好ましく、以下の基がより好ましい。

30

【0019】

【化3】



10

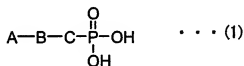
【0020】

酸性基としては、 pK_a が 5 以下の酸性基が好ましく、3 以下の酸性基がより好ましい。具体的にはスルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基等が好ましく、ホスホノ基がより好ましい。

【0021】

本発明のプロトン伝導材料は、下記一般式 (1)：

【化 4】



30

で表される化合物、又は一般式 (1) で表される化合物を重合した材料を含むのがさらに好ましい。一般式 (1) 中、A は上記重合性基を、B は上記連結基を、C は上記アリーレン基を表し、それぞれの好ましい例も同様である。

【0022】

連結基及び／又はアリーレン基はメソゲンを含む原子団であるのがさらに好ましい。メソゲンの好ましい例としては、Dietrich Demus 及び Horst Zschcke による「Flüssige Kristalle in Tabellen I」, 1984 年, p. 7-18 に記載されているものが挙げられる。本発明のプロトン伝導材料は膜状に成型して使用するのが好ましい。

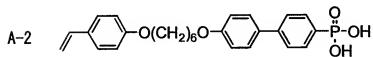
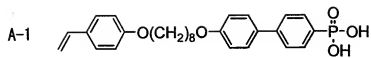
【0023】

以下に本発明のプロトン伝導材料の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

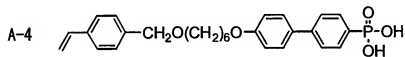
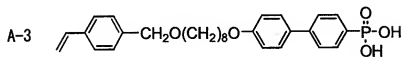
【0024】

【化 5】

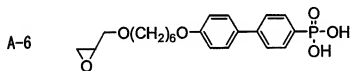
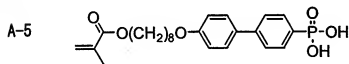
40



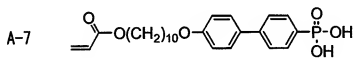
10



20

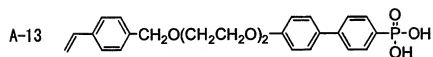
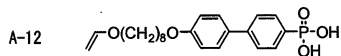
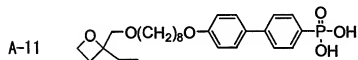
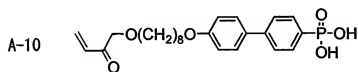
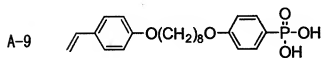
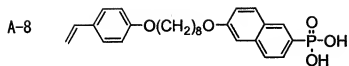


30



【 0 0 2 5 】

【 化 6 】



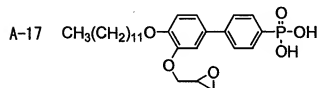
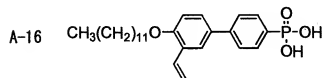
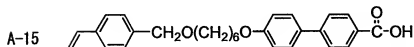
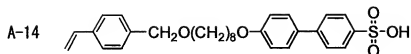
10

20

30

【 0 0 2 6 】

【 化 7 】



10

20

および A-1 ~ A-17 の重合体。

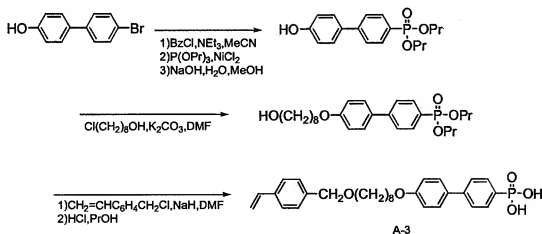
【0027】

〔2〕 プロトン伝導膜材料の合成法

本発明のプロトン伝導膜材料は、対称な二官能性の化合物を原料として使用しないため、原理的に高効率で合成できる。本発明のプロトン伝導材料の一例として化合物 A-3 の合成ルートを以下に示す。

【0028】

〔化 8〕



30

40

【0029】

何れの反応も公知の反応に準じて実施することができる。また、一般式 (1) で表される化合物 (例えば化合物 A-3 等) をそのまま重合しても、合成の最終工程における加水分解を行う前に重合反応を行い加水分解を行っても一般式 (1) で表される化合物の重合体を得ることができる。重合体の分子量は、重合条件により任意であってよいが、数平均分子量が 1000 ~ 5000, 000 が好ましく、5000 ~ 10000 がより好ましい。

50

【0030】

[3] プロトン伝導材料の製膜法

本発明のプロトン伝導材料は、適当な溶媒に溶解し、支持体等に塗布して製膜することができる。プロトン伝導膜材料を溶媒に溶解して塗布する場合、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン、N-メチルピロリドン等の複素環化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の非プロトン極性溶媒、トルエン、キシレン等の非極性溶媒、メチレンクロリド、エチレングリコール、メトキシプロパノール等のアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類等を用いることができる。中でもジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の極性溶媒等が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。溶媒量は、本発明のプロトン伝導材料1gに対し好ましくは0.1~100 g、より好ましくは1~10 gの範囲で任意に選択できる。プロトン伝導材料が完全に溶解する溶媒種及び量が好ましく、溶媒は使用前に乾燥して

【0031】

材料の膜特性を向上させるため、必要に応じて添加剤を加えても良い。例えば、膜の強度を高めるための固体添加物、膜の強度又は膜の柔軟性を高めるためのポリマー等を加えても良い。固体添加物としてはシリカゲル微粉末、アルミナ微粉末、タンgstリン酸、シリコタングステン酸等が挙げられ、ポリマーとしてはポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等が挙げられる。添加剤を併用する場合、添加剤の量は本発明のプロトン伝導材料に対して、1~300質量%が好ましく、20~50質量%がより好ましい。

【0032】

得られた塗液を支持体上に塗布し、溶媒を蒸発させることによりプロトン伝導膜を得ることができる。支持体は特に限定されないが、好ましい例としては、ガラス基板、金属基板、高分子フィルム、反射板等が挙げられる。高分子フィルムとしては、TAC（トリアセチルセルロース）等のセルロース系高分子フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）等のエステル系高分子フィルム、PTFE（ポリトリフルオロエチレン）等のフッ素系高分子フィルム等が挙げられる。塗布方法は公知の方法でよく、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を採用することができる。

【0033】

細孔を有する基材上に塗液を塗布するか、基材を塗液に浸漬することにより、細孔内にプロトン伝導材料を満たした膜を形成することも可能である。細孔を有する基材の好ましい例としては、多孔性ポリプロピレン、多孔性ポリテトラフルオロエチレン、多孔性架橋型耐熱性ポリエチレン、多孔性ポリイミド膜等が挙げられる。

【0034】

本発明のプロトン伝導材料は、重合体として塗布するとそのセット性を利用して均一な膜を容易に得ることができる。具体的には、プロトン伝導材料溶液を加熱により流動性を与え、塗布後冷却することにより塗液が流動性を失い、安定化される。加熱温度は塗液の条件により40℃~150℃の範囲から選ぶことができ、冷却温度は0℃~100℃の範囲から適宜選ぶことができる。支持体より剥離して得られるプロトン伝導膜の厚さは、10~

10

20

30

40

50

500 μm が好ましく、25～100 μm が特に好ましい。

【0035】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0036】

実施例 1

一般式 (1) で表される構造を有する化合物 A-1 の重合体を以下の通り合成した。

【0037】

(1) 4-ブromo-4'-ベンゾイルオキシビフェニルの合成

4-ブromo-4'-ヒドロキシビフェニル 25 g、トリエチルアミン 17 ml 及びアセトニトリル 200 ml を混合し、氷水浴中で冷却した。この混合物に攪拌下、塩化ベンゾイル 15.5 g を滴下した。内温が 30℃ まで上昇し、白色結晶が析出した。そのまま室温で 30 分放置した後、氷水 400 ml に反応液を加え、析出した結晶を濾取し、水及び 2-プロパノールで洗浄した。得られた結晶を乾燥し、4-ブromo-4'-ベンゾイルオキシビフェニル 35 g を収率 99% で得た。合成した表記化合物の NMR データは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.12 (s, 2H), 7.05 (d, 2H), 7.30-7.60 (m, 11H)

【0038】

(2) ジソプロピル 4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルホスホン酸エステルの合成

4-ブromo-4'-ベンゾイルオキシビフェニル 20 g、亜リン酸トリイソプロピル 17.8 g、及び無水塩化ニッケル 0.37 g を攪拌下 170℃ に加熱した。加熱中に急激に蒸気が発生し、溶液は青く着色した。そのまま 2 時間加熱攪拌し、室温まで冷却した。反応液に水酸化カリウム 8 g、水 24 ml 及びメタノール 100 ml を加え、2 時間加熱還流した。冷却後、希塩酸を加え pH を約 3 に調整し、酢酸エチルで抽出し、濃縮して得られた残渣を酢酸エチル 70 ml 及びヘキサン 200 ml を使用して結晶化した。結晶を濾過し、酢酸エチル/ヘキサン = 1/3 の混合液 80 ml で洗浄、風乾し、ジソプロピル 4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルホスホン酸エステル 13.6 g を収率 72% で得た。合成した表記化合物の NMR データは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.28 (d, 6H), 1.36 (d, 6H), 4.74 (m, 2H), 6.86 (d, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.50 (d, 2H), 7.60 (dd, 2H), 7.84 (dd, 2H)

【0039】

(3) ジソプロピル 4-(4-(8-ヒドロキシオクチルオキシ)フェニル)フェニルホスホン酸エステルの合成

ジソプロピル 4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルホスホン酸エステル 4.4 g、炭酸カリウム 2.8 g、ヨウ化カリウム 0.6 g、8-クロロオクタノール 2.6 g、及び DMF 100 ml を攪拌下、110℃ で 20 時間反応した。反応液を冷却後、水を加え酢酸エチルで抽出、濃縮しジソプロピル 4-(4-(8-ヒドロキシオクチルオキシ)フェニル)フェニルホスホン酸エステル 5.5 g を収率 90% で得た。合成した表記化合物の NMR データは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.26 (d, 6H), 1.38 (d, 6H), 1.36-1.60 (m, 10H), 1.74-1.88 (m, 2H), 3.66 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 4.72 (m, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.62 (dd, 2H), 7.84 (dd, 2H)

【0040】

(4) ジソプロピル 4-(4-(8-(4-ビニルフェニルオキシ)オクチルオキシ)フェニル)フェニルホスホン酸エステルの合成

10

20

30

40

50

ジイソプロピル 4-(4-(8-ヒドロキシオクチルオキシ)フェニル)フェニルホスホン酸エステル 4.9 g、p-トルエンスルホンクロリド 2.2 g、及びピリジン 10 ml を混合し、80℃で2時間反応した。反応液を冷却し、希塩酸で希釈後、酢酸エチルで抽出し、濃縮することにより油状物を得た。これに4-ヒドロキシベンズアルデヒド 1.4 g、炭酸カリウム 2.1 g、ヨウ化カリウム 1 g、及びDMF 20 ml を加え、110℃で5時間加熱撹拌した。反応液を冷却後、水で希釈し、酢酸エチルで抽出、濃縮し、油状物を得た。これに、60%水素化ナトリウム 0.6 g、DMSO 10 ml、及びメチルトリフェニルホスホニウムブロミド 4.5 g の混合液を加えた。室温で約1時間撹拌すると、反応液が黄色からオレンジに変化した。そのまま2時間撹拌し、反応液を冷却後、水で希釈し、酢酸エチルで抽出、濃縮し、油状物を得た。これをカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジイソプロピル 4-(4-(8-(4-ビニルフェニルオキシ)オクチルオキシ)フェニル)フェニルホスホン酸エステル 3.8 g を収率 65% で得た。合成した表記化合物のNMRデータは以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.26 (d, 6H), 1.38 (d, 6H), 1.38-1.56 (m, 8H), 1.74-1.88 (m, 4H), 3.96 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 4.70 (m, 2H), 5.12 (d, 1H), 5.60 (d, 1H), 6.68 (dd, 1H), 6.86 (dd, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.64 (dd, 2H), 7.84 (dd, 2H)

[0041]

(5) A-1 の重合体の合成

ジイソプロピル 4-(4-(8-(4-ビニルフェニルオキシ)オクチルオキシ)フェニル)フェニルホスホン酸エステル 1.6 g、AIBN 2.2 mg 及びトルエン 10 ml を窒素フロー下で混合し、100℃で1日間反応した。反応液を濃縮し、塩酸 10 ml 及びイソプロパノール 10 ml を加え、二日間加熱還流した。冷却後分離した沈殿を濾過、水洗、乾燥することによりA-1の重合体 1.0 g を収率 74% で得た。第1工程からのトータルの収率は31%であった。GPCにより平均分子量を見積もったところ、約32,000であった。

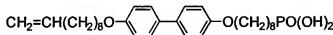
[0042]

比較例1

特許文献9に従い、9-プロモ-1-デセンより下記の化合物Aを合成した。合成収率はトータルで約2%であった。

[0043]

[化9]



化合物A

[0044]

実施例2

実施例1で得られたA-1の重合体 0.78 g をDMF 2 ml に60℃で溶解した。この溶液をテフロンシート上に流延し、室温でセットを行った。サンプルを4時間風乾し、さらに50℃で1時間、90℃で1時間加熱乾燥した。乾燥後室温に戻し、テフロンシートをはがすと、自立性のあるサンプルが得られた。これを1cm四方に切断し、クロスニコル下で回転させると一様に明暗が切り替わり、材料が均一に配向していることが確認できた。このサンプルを2枚のステンレス板で挟み、交流インピーダンス法により25℃、相対湿度55%の時のイオン伝導度を測定したところ $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

【 発 明 の 効 果 】

上記の通り、本発明のプロトン伝導材料は、対称な二官能性化合物を原料として用いないため合成効率が高く、重合性基及び酸性基をそれぞれ有するため配向状態の均一な膜が得られ、室温でのイオン伝導度が比較的高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 AA08 CX05 EE18